

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/032628 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 41/04, C02F 1/50
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011017
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
6. Oktober 2003 (06.10.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 46 625.4 7. Oktober 2002 (07.10.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DIETSCH, Frank [DE/DE]; Dreissig-Morgen-Weg 1, 69198 Schriesheim (DE). BOUILLO, Nathalie [FR/DE]; Im Gasseck 21, 76532 Baden-Baden (DE). KOLTER, Karl [DE/DE]; Sudetenstr. 1, 67117 Limburgerhof (DE). HAMERS, Christoph [DE/DE]; Christoph-Kroewerathstr.170, 67071 Ludwigshafen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE DESTRUCTION OF MICROORGANISMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABTÖTEN VON MIKROORGANISMEN

(57) Abstract: Disclosed is a method for destroying microorganisms in aqueous technical systems or products for water-based technical applications by adding 0.001 to 5 percent by weight of a water-soluble or water-dispersible polymer containing 30 to 100 molar percent of styrene sulfonic acid, 0 to 40 molar percent of an N-vinylactam and/or N-vinylamine, and 0 to 30 molar percent of additional radically polymerizable monomers as a biocidal additive. Also disclosed is a method for protecting objects by applying an antimicrobially active aqueous composition comprising such an additive.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Abtöten von Mikroorganismen in wässrigen technischen Systemen oder Erzeugnissen für technische Anwendungen auf Wasserbasis durch Zugabe von 0,001 bis 5 Gew.-% eines wasserlöslichen oder wasserdispersiblen Polymers enthaltend 30 bis 100 mol % Styrolsulfonsäure, 0 bis 40 mol % eines N-Vinylactams und/oder N-Vinylamins sowie 0 bis 30 mol % weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere als biozides Additiv zugebt. Verfahren zum Schützen von Gegenständen durch Aufbringen einer antimikrobiell wirkenden wässrigen Zusammensetzung, die ein derartiges Additiv umfasst.

Verfahren zum Abtöten von Mikroorganismen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtöten von Mikroorganismen in wässrigen technischen Systemen oder Erzeugnissen für technische Anwendungen auf Wasserbasis, bei dem man dem System 0,001 bis 5 Gew.-% eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers enthaltend 30 bis 100 mol % Styrolsulfonsäure, 0 bis 40 mol % eines N-Vinyllactams und/oder N-Vinylamins sowie 0 bis 30 mol % weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere als biozides Additiv zugibt. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zum Schützen von Gegenständen durch Aufbringen einer antimikrobiell wirkenden wässrigen Zusammensetzung, die ein derartiges Additiv umfasst.

Der Begriff Mikrobiozid bzw. Biozid wird in einem allgemeinen Sinne für alle Substanzen verwendet, die in der Lage sind Mikroorganismen abzutöten und umfasst Antibiotika, Chemotherapeutika, Desinfektionsmittel oder Fungizide. In einem spezielleren Sinne umfasst der Begriff Substanzen, die in industriellen bzw. technischen Anwendungen eingesetzt werden, beispielsweise zur Konservierung von Kunststoffen, Farben, Papier, Holz oder zum Schutz industrieller Anlagen wie beispielsweise Kühlwasserkreisläufen. Nähere Einzelheiten sind in "Microbiocides", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000 Electronic Release dargestellt.

Bei technischen oder industriellen Anwendungen sind neben den üblichen Anforderungen an ein Biozid, wie beispielsweise gute biozide Wirkung aber keine Humantoxizität, auch noch besonders gute anwendungstechnische Eigenschaften erforderlich. In technischen Anwendungen verwendete Biozide sollen die Produkteigenschaften eines zu schützenden Produktes nicht beeinflussen und sollen ihre gute Wirkung im Produkt auch bei dessen weiterer Verarbeitung behalten. So soll z.B. beim Sprühtrocknen einer Acrylat-Dispersion, die ein Biozid enthält, die biozide Wirkung nicht beeinträchtigt werden, so dass auch noch das getrocknete Pulver oder das Redispergat durch das Biozid geschützt ist.

In wässrigen Dispersionen, beispielsweise zur Herstellung von Farben oder Beschichtungen, werden häufig definierte niedermolekulare Substanzen wie z.B. Bronopol (2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol) als Biozid eingesetzt. Durch Bronopol kann jedoch ein leichter Gelbton verursacht werden. Bei manchen Anwendungen ist außerdem ein niedriger Gesamthalogengehalt zur Vermeidung von

Korrosions- und Vergilbungsproblemen erwünscht. Weiterhin sind hochmolekulare Biozide in festen Filmen vorteilhaft, um eine hohe Langzeitstabilität zu gewährleisten.

- 5 Es ist bekannt, Polymere als Biozide einzusetzen. So offenbaren DE-A 199 40 023, DE-A 199 52 221 und DE-A 199 55 992 Copolymere von Aminopropylvinylethern, Acryloyloxyalkyldialkylaminen oder Acryloyloxyalkylbenzophenonammoniusalzen jeweils mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren als mikrobieller Schutz für
- 10 verschiedene industrielle Anwendungen oder zur Beschichtung von Oberflächen. Derartige kationische Polymere sind jedoch mit üblichen ionisch stabilisierten Acrylat-Dispersionen unverträglich.
- 15 Es ist weiterhin bekannt, Poly-4-styrolsulfonsäure oder die Salze davon für verschiedene Anwendungen im Bereich der Medizin einzusetzen. US 6,239,182 offenbart die Verwendung Na-Polystyrolsulfonaten als vaginales Empfängnisverhütungsmittel oder gegen HIV. US 6,290,946 offenbart die Verwendung Poly-4-styrolsulfon-
- 20 säure oder Derivaten davon in Antibiotika. Die Verwendung von Polystyrolsulfonsäure und Styrolsulfonsäure-haltigen Copolymeren als biozides Additiv im technischen Bereich ist bislang jedoch noch nicht bekannt.
- 25 Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zum Abtöten von Mikroorganismen in wässriger Umgebung bereitzustellen, bei dem Polymere eingesetzt werden. Das Verfahren sollte weiterhin besonders bei ionisch stabilisierten Dispersionen zur Anwendung kommen ohne dass deren Eigenschaften dadurch negativ beeinflusst werden.
- 30 Dementsprechend wurden Verfahren zum Abtöten von Mikroorganismen in wässrigen technischen Systemen oder Produkten gefunden, bei dem man dem System ein biozides Additiv zusetzt, wobei es sich bei dem Biozid um 0,001 bis 5 Gew.-% eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers enthaltend - jeweils bezogen auf
- 35 die Gesamtmenge aller im Polymer vorhandenen Monomereinheiten-
- (a) 30 bis 100 mol % Styrolsulfonsäure,
 - (b) 0 bis 40 mol % eines N-Vinyllactams und/oder N-Vinylamins,
 - 40 sowie
 - (c) 0 bis 30 mol % weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomerer
- 45 handelt und die Summe aus (a), (b) und (c) 100 mol % ergibt.

In einer zweiten Ausführungsform der Erfindung wurde ein Verfahren zum Schützen von Gegenständen gefunden, bei dem man eine antimikrobiell wirkende Zusammensetzung, mindestens umfassend Wasser oder ein überwiegend wasserhaltiges Lösemittelgemisch sowie ein biozides Additiv mittels einer geeigneten Methode auf den Gegenstand aufbringt und Wasser oder das überwiegend wasserhaltige Lösemittelgemisch entfernt, wobei es sich bei dem Biozid um 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers enthaltend - jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aller im Polymer vorhandenen Monomereinheiten-

(a) 30 bis 100 mol % Styrolsulfonsäure,

(b) 0 bis 40 mol % eines N-Vinyllactams und/oder N-Vinylamins, sowie

(c) 0 bis 30 mol % weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomerer

handelt und die Summe aus (a), (b) und (c) 100 mol % ergibt.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

Die Erfindung betrifft die Anwendung bestimmter biozider Additive im nichtmedizinischen Bereich. Therapeutische oder medizinische Anwendungen im oder am menschlichen oder tierischen Körper sowie Anwendungen im Pflanzenschutz sind von der vorliegenden Erfindung nicht umfasst.

Unter dem Begriff "wässrige technische Systeme" sollen im Rahmen dieser Erfindung Anlagen, insbesondere chemische Anlagen, Produktionsanlagen oder Maschinen verstanden werden, in denen Wasser oder überwiegend wässrige Gemische als Hilfsstoffe oder Reaktionsmedien eingesetzt werden. Beispiele umfassen Reaktionskessel, Vorratskessel, Heizkessel, Wasser-Kühlkreisläufe, Wärmetauscherkreisläufe, Brauchwasserkreisläufe, Ballastwassertanks oder Klimaanlagen.

Unter dem Begriff "Erzeugnisse für technische Anwendungen auf Wasserbasis" sollen im Rahmen dieser Erfindung Erzeugnisse auf Wasserbasis verstanden werden, die im technischen, industriellen, gewerblichen, handwerklichen oder im Bereich des Haushaltes eingesetzt werden. Der Begriff umfasst auch den Bereich der Lebensmittelindustrie.

Der Begriff "Wasserbasis" bedeutet in prinzipiell bekannter Art und Weise, dass das in den Erzeugnissen verwendete Löse- oder Verdünnungsmittel zum überwiegenden Teil aus Wasser besteht und nur geringe Mengen von mit Wasser mischbaren oder darin
 5 dispergierbaren organischen Lösemitteln zusätzlich vorhanden sind. Bevorzugt besteht das Lösemittel nur aus Wasser.

Beispiele für Erzeugnisse auf Wasserbasis umfassen insbesondere Beschichtungsstoffe, Anstrichstoffe, Tränkstoffe, Wasserbasis-
 10 lacke oder Farben, Druckfarben, wie beispielsweise Flexodruckfarben oder Ink-Jet-Tinten, Dispersionen wie beispielsweise Acrylat-, Styrol-Acrylat-Dispersionen, sowie die Formulierungen derartiger Dispersionen zur Anwendung beispielsweise als Wandfarbe, Lackierung, Textilhilfsmittel. Weitere Beispiele umfassen
 15 Polyurethan-Dispersionen und deren Verwendung, beispielsweise zur Herstellung von Klarlacken für Holz, Papier oder Kunststofflackierungen.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten polymeren
 20 bioziden Additiv handelt es sich um ein wasserlösliches oder zumindest wasserdispergierbares Polymer. Bevorzugt ist das Polymer wasserlöslich.

Als Monomer (a) enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Polymere
 25 30 bis 100 mol % Styrolsulfonsäure bezüglich der Summe aller Monomerbausteine. Bevorzugt handelt es sich beim Monomer um 4-Styrolsulfonsäure, es kann sich jedoch auch um 2- oder 3-Styrolsulfonsäure oder um Gemische der 3 Isomeren handeln. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Polymer 30 bis
 30 98 mol % Styrolsulfonsäure, besonders bevorzugt 50 bis 90 mol % und ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 mol %.

Als Comonomer (b) werden 0 bis 40 mol % eines N-Vinyllactams und/oder N-Vinylamins eingesetzt. Beispielsweise können N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylformamid
 35 eingesetzt werden. Es können auch Gemische verschiedener N-Vinyllactame und/oder verschiedener N-Vinylamine eingesetzt werden. Bevorzugte sind N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, besonders bevorzugt ist N-Vinylpyrrolidon. Bevorzugt enthält das
 40 erfindungsgemäß eingesetzte Polymer 2 bis 40 mol % des Comonomers (b), besonders bevorzugt 3 bis 30 mol % und ganz besonders bevorzugt 5 bis 20 mol %.

Optional können weitere Comonomere (c) mit olefinisch
 45 ungesättigten Gruppen eingesetzt werden, die radikalisch polymerisierbar sind. Derartige Monomere dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polymers. Art und Menge eines weiteren Monomers

- werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polymers ausgewählt. Es können prinzipiell alle radikalisch polymerisierbaren Monomere eingesetzt werden, vorausgesetzt, es werden keine unerwünschten Eigenschaften erhalten. Insbesondere muss
- 5 das Polymer wasserlöslich oder wasserdispergierbar bleiben. Bevorzugt handelt es sich bei Monomer (c) um Derivate ungesättigter Carbonsäuren, wie (Meth)Acrylester, Acrylamide oder Acrylnitril. Beispiele umfassen (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäure-n-propylester,
- 10 (Meth)acrylsäureisopropylester, (Meth)acrylsäurelaurylester, (Meth)acrylsäurestearylester und die Ester der (Meth)acrylsäure die sich von den isomeren Butanolen ableiten, sowie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxymethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutylacrylat oder Hydroxy-
- 15 butyl(meth)acrylat. Geeignete Monomere umfassen weiterhin ungesättigte Alkohole und Amine und Derivaten wie beispielsweise Vinylalkohol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylsterat, Vinylbenzoat, Vinylmaleat, Vinylbutyral, Allylphthalat oder Allylmelamin. Weiterhin können auch ethylenisch ungesättigte Kohlenwasser-
- 20 stoffe, wie beispielsweise Ethylen, Propylen oder Styrol eingesetzt werden. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Comonomerer (c) eingesetzt werden.

- In einer besonderen Ausführungsform kann es sich bei den Comono-
- 25 meren (c) auch um solche handeln, die neben einer ethylenisch ungesättigten Gruppe zusätzlich vernetzbare Gruppen aufweisen. Bei Verwendung derartiger Comonomerer werden Polymere erhalten, die zusätzliche Funktionalitäten aufweisen, die zur Vernetzung verwendet werden können. Beispielsweise kann es sich dabei um Ace-
- 30 toacetoxylethyl-Methacrylat handeln.

- Das erfindungsgemäß eingesetzte Polymer enthält üblicherweise 0 bis 30 mol % des Comonomers (c), bevorzugt 1 bis 20 mol % und besonders bevorzugt 5 bis 15 mol %.

- 35 Die Summe der im Polymer enthaltenen Monomere (a), (b) und (c) beträgt 100 mol %.

- Die radikalische Polymerisation der Monomere bietet keinerlei Besonderheiten und kann nach dem Fachmann prinzipiell bekannten Methoden durchgeführt werden, z. B. als Emulsions-, Dispersions- oder Lösungspolymerisation oder inverser Suspensionspolymerisation durch Polymerisation in Substanz. Bevorzugt ist die Polymerisation in Lösung, wie beispielsweise von
- 45 EP-A 130 789 beschrieben.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes beträgt üblicherweise 10.000 bis 500.000 g/mol, auch wenn in Spezialfällen auch außerhalb dieses Bereiches gute Ergebnisse erzielt werden können.

Bevorzugt beträgt das Gewichtsmittel 15.000 bis 300.000 g/mol und
 5 besonders bevorzugt 20.000 bis 200.000 g/mol. Die Polydispersitäten M_w/M_n liegen üblicherweise zwischen 1,3 und 10 und sind vorzugsweise < 5 und besonders bevorzugt < 3 . Es können aber auch außerhalb dieser Bereiche noch akzeptable Ergebnisse erzielt werden.

10

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Polymere sind wasserlöslich oder wasserdispergierbar. Die Sulfonsäuregruppen der Styrolsulfonsäureeinheiten des Polymers können als freie Säuregruppen vorliegen. Sie können aber auch ganz oder teilweise
 15 in Salze umgewandelt werden. Bevorzugt sind Alkalimetallsalze und besonders bevorzugt Na-Salze. Dies gilt auch für eventuell im Polymer vorhandene Comonomere (c), welche Säuregruppen aufweisen.

Das biozide Additiv wird wässrigen industriellen Systemen, also
 20 beispielsweise dem Kühl- oder Wärmetauscherkreislauf, oder aber dem Erzeugnis, also beispielsweise der wässrigen Dispersion, zugesetzt. Es kann das Additiv als solches zugegeben werden. Bevorzugt werden aber die besagten Konzentrate zugegeben. Der Fachmann wird weiterhin auf eine möglichst gleichmäßige Ver-
 25 teilung im zu schützenden Produkt bzw. System achten. Die verwendete Konzentration richtet sich nach dem gewünschten Einsatzzweck und wird vom Fachmann entsprechend gewählt. So wird der Fachmann zur langfristigen Prävention im Regelfalle nur eine relativ geringe Menge des bioziden Additivs einsetzen. Muss ein plötzlicher
 30 Befall mit Mikroorganismen bekämpft werden, so wird er eine höhere Konzentration auswählen.

Das biozide Additiv wird üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt sind 0,005 bis 1 Gew.-% und beson-
 35 ders bevorzugt sind 0,01 bis 0,5 Gew.-%.

Diese Konzentrationen beziehen sich auf die Anwendung des bioziden Additivs. Es können selbstverständlich auch Konzentrate des Polymers hergestellt werden, die erst zur Anwendung auf die
 40 gewünschte Konzentration verdünnt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere können als einziges biozides Additiv eingesetzt werden. Sie wirken sowohl gegen Bakterien wie gegen
 45 Pilze und Algen. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Polymerer gemäß obiger Definition eingesetzt werden. Es können auch noch

andere biozide Additive oder andere Hilfsstoffe eingesetzt werden, vorausgesetzt die es treten keine unerwünschten Effekte auf.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere eignen sich besonders
- 5 zum Schutz von wässrigen Dispersionen sowie Produkten, in denen die wässrigen Dispersionen eingesetzt werden. Beispiele geeigneter Dispersionen umfassen insbesondere Dispersionen auf Basis von Acrylaten, wie Styrol-Acrylat-Dispersionen aber auch von Butadien-Styrol-Dispersionen oder Polyurethandispersionen. Sie können
- 10 derartigen Dispersionen zugesetzt werden, ohne negative Effekte hervorzurufen. Beispielsweise können die erfindungsgemäß geschützten Dispersionen sprühgetrocknet werden, ohne dass die Wirkung des Biozides dabei wesentlich vermindert wird.
- 15 Das oben erwähnte Polymer kann auch in einem Verfahren zum Schützen von Gegenständen durch Aufbringen einer antimikrobiell wirkenden wässrigen Zusammensetzung auf die Oberfläche des Gegenstandes eingesetzt werden.
- 20 Die wässrige Zusammensetzung zum Beschichten umfasst ein Wasser oder überwiegend wasserhaltiges Lösemittelgemisch, das oben geschilderte biozide Additiv sowie optional eines oder mehrere Bindemittel sowie weitere Hilfsstoffe und Additive.
- 25 "Überwiegend wasserhaltig" bedeutet, dass der größere Teil des Lösemittelgemisches aus Wasser besteht und nur kleinere Mengen von nicht mehr als 25 %, bevorzugt nicht mehr als 15 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-% bezüglich der Menge aller Lösemittel eines oder mehrerer weiterer Co-Lösemittel vorhanden
- 30 sind. Geeignete Co-Lösemittel sollten mit Wasser mischbar sein, insbesondere kann es sich dabei um Alkohole handeln.

- Das biozide Additiv ist üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-% vorhanden. Bevorzugt sind 0,005 bis 1 Gew.-% und besonders
- 35 bevorzugt sind 0,01 bis 0,5 Gew.-%.

- Bevorzugt enthält die Zusammensetzung ein Bindemittel. Bei dem Bindemittel kann es sich um ein wasserlösliches Bindemittel handeln. Als Beispiel sei Polyvinylalkohol genannt. Bevorzugt
- 40 handelt es sich bei dem Bindemittel aber um ein in Wasser zwar nicht lösliches, aber darin dispergierbares Bindemittel, z.B. um eine Acrylat-Dispersion.

- Die Zusammensetzung kann weiterhin geeignete Additive und Hilfsmittel, wie beispielsweise Dispergierhilfsmittel, weitere
- 45 Biozide, Haftvermittler oder Farbstoffe enthalten. Sie wird durch

intensives Mischen aller Komponenten der Zusammensetzung mit dem Lösemittel hergestellt.

- Insbesondere kann die Zusammensetzung auch noch einen Vernetzer
 5 oder ein Vernetzersystem enthalten. Die Art des Vernetzers richtet sich nach der vorgesehenen Anwendung der Zusammensetzung. Beispielsweise kann es sich um einen Vernetzer handeln, der beim Kontakt mit Luftsauerstoff die Vernetzung auslöst. Es kann sich auch um ein Vernetzersystem handeln, welches thermisch oder foto-
 10 chemisch gehärtet werden kann. Die Komponenten des Vernetzers können in der Zusammensetzung von Anfang an enthalten sein. Es ist aber auch möglich, vernetzende Komponenten erst kurz vor der Anwendung zuzugeben.
- 15 Die Zusammensetzung wird auf den zu schützenden Gegenstand aufgebracht, beispielsweise durch Beschichten, Besprühen oder Eintauchen. Anschließend wird das Lösemittel entfernt, in der Regel durch einfaches Abdampfen des Lösemittels. Falls Vernetzung gewünscht ist, kann die Vernetzung durch Bestrahlung oder Erwärmung
 20 ausgelöst werden, oder sie erfolgt bereits beim Ausbringen auf den zu schützenden Gegenstand.

Die Zusammensetzung kann sowohl zur Beschichtung für den Innen- als auch für Außenbereich eingesetzt werden. Das Additiv verändert nicht die primären Grundeigenschaften der Beschichtung, sondern macht die Beschichtung nur langzeitstabiler gegen Verkeimung, Verpilzung und/oder Veralgung.
 25

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

30

Beispiel 1:

Test in einer Styrol / Acrylat - Dispersion

35 Prüfvorschrift:

- Je 20 ml der Probe wurde mit 0,2 ml der einzelnen Keimsuspensionen beimpft, homogenisiert und bei 25°C inkubiert. Die Keimzahl wurde sofort sowie nach 14 und 28 Tagen bestimmt. Dazu wurde die
 40 belastete Probe in entsprechenden Verdünnungen auf CASO-Agar mit Enthemmungsmittel ausgespatelt oder mit dem Agar als Gußplatte vermischt. Die Verdünnung der belasteten Probe erfolgte durch Homogenisierung mit Caso-Bouillon + Nr. 3 und einer Inkubation für 30 min im Wasserbad bei 40°C. Zum Nachweis der Bakterien wurden
 45 CASO-Agarplatten 3-5 Tage bei 30-35 °C bebrütet.

Durchführung der Tests:

Für die Tests wurde als biozides Additiv Na-Polystyrolsulfonat mit einem M_w von 200.000 g/mol eingesetzt.

5

Eine handelsübliche, wässrige Styrol/n-Butylacrylat Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 %, einer Teilchengröße von 170 nm und einer Viskosität von 400 mPas (Acronal S 728, Fa. BASF) wurde jeweils mit 500 , 1000 und 2000 ppm des

10 bioziden Additivs dotiert. Die Eigenschaften der Dispersion veränderten sich durch den Zusatz des Biozids nicht. Es wurde ein Keimbelastungstest gemäß der o.g. Prüfungsbeschreibung mit *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

15

Probe	Konzentration- des bioziden Additivs [ppm]	Zeit	Escheri chia Coli	Pseudo- monas aeruginosa	Styphylococcus aureus
20 0	ohne Biozid	48 h	10^4	10^5	10^5
1	500	24 h	6000	0	12000
2	500	48 h	0	0	0
3	1000	24 h	8000	0	12000
4	1000	48 h	0	0	0
5	2000	24 h	3600	100	8000
25 6	2000	48 h	0	0	0

Tabelle 1: Ergebnisse der Tests von Beispiel 1

Beispiel 2:

30

Für die Tests wurde als biozides Additiv Na-Polystyrolsulfonat/N-Vinylpyrrolidon (90/10) mit einem M_w von 30.000 g/mol eingesetzt.

35 Eine keimfreie wässrige Lösung wurde jeweils mit 10, 100 und 1000 ppm des bioziden Additivs dotiert. Es wurde ein Keimbelastungstest gemäß der Prüfung nach Ph. Eur. 3, 2000 (5.1.3) mit *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die

40 Proben wurden nach 3 Monaten bei Raumtemperatur noch einmal vermessen wobei keine Erhöhung der Keime festgestellt werden konnte.

45

Nr.	c [ppm]	pH	Escheri chia coli	nach 14 Tagen	Pseudo- monas aeruginosa	nach 14 Tagen	Staphyl ococcus aureus	nach 14 Tagen
1	10	7	$4,7 \cdot 10^5$	<10	$4,7 \cdot 10^5$	<10	$4,7 \cdot 10^5$	<100
2	100	7	$2,3 \cdot 10^5$	<10	$2,3 \cdot 10^5$	<10	$2,3 \cdot 10^5$	<10
3	1000	7	$1,4 \cdot 10^5$	<10	$1,4 \cdot 10^5$	<10	$1,4 \cdot 10^5$	<10

Tabelle 2 Ergebnisse der Tests von Beispiel 2

Beispiel 3:

10

Sprühtrocknen einer Dispersion

Für die Trocknung wurde als biozides Additiv Na-Polystyrolsulfonat/N-Vinylpyrrolidon (95/5) mit einem M_w von 20.000 g/mol in einer 20%igen wässrigen Lösung eines Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren (Monomerenverhältnis ca. 55/65; M_w 45000 - 70000 g/mol) (Kollidon® VA 64, BASF AG) eingesetzt.

Die Lösung wurde in einem Eindüsenprühtrockner bei Eingangstemperaturen von über 140°C gefahren. Die Konzentration des polymeren Biozids konnte im Rahmen der Bestimmungsfehler wiedergefunden werden. Eine wiederholte Impfung wie in Beispiel 1 beschrieben zeigte eine unveränderte biozide Wirkung.

Konzentration des Biozids [%]	0,01	0,1	1
Restfeuchte [%]	2,0	2,1	2,4
Konzentration im Pulver [%]	0,05	0,49	5,05
Farbe	farblos	farblos	farblos
pH-Wert	6,1	6,2	6,3
Feststoffgehalt [%]	98	97,9	97,6

Tabelle 3: Ergebnisse von Beispiel 3 (Angaben in Gew.-%)

Beispiel 4:

35

Test in Milch

Eine Milchprobe wurde mit 0,01 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen Na-Polystyrolsulfonates versetzt. Die Probe war nach 5 Tagen geschlossener Lagerung bei Raumtemperatur noch stabil (Keimzahl, Aussehen, Geruch).

Eine Vergleichsprobe war schon nach 24 h geschlossener Lagerung bei Raumtemperatur deutlich verkeimt.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtöten von Mikroorganismen in wässrigen technischen Systemen oder Erzeugnissen für technische Anwendungen auf Wasserbasis, bei dem man dem System oder dem Erzeugnis ein biozides Additiv zusetzt, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Biozid um 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers enthaltend - jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aller im Polymer vorhandenen Monomereinheiten-
- (a) 30 bis 100 mol % Styrolsulfonsäure,
- (b) 0 bis 40 mol % eines N-Vinyllactams und/oder N-Vinylamins, sowie
- (c) 0 bis 30 mol % weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomerer
- handelt, und die Summe aus (a), (b) und (c) 100 mol % ergibt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer
- (a) 30 bis 98 mol % Styrolsulfonsäure,
- (b) 2 bis 40 mol % eines N-Vinyllactams und/oder N-Vinylamins, sowie
- (c) 0 bis 30 mol % weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomerer
- enthält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise als Salz vorliegen.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es bei den technischen Erzeugnissen auf Wasserbasis um wässrige Dispersionen handelt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion elektrostatisch bzw. ionisch stabilisiert ist wird.
- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion sprühgetrocknet wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den wässrigen technischen Systemen um Kühl- oder Wärmetauscherkreisläufe handelt.
- 10
8. Verfahren zum Schützen von Gegenständen, bei dem man eine antimikrobiell wirkende Zusammensetzung, mindestens umfassend Wasser oder ein überwiegend wasserhaltiges Lösemittelgemisch sowie ein biozides Additiv mittels einer geeigneten Methode auf den Gegenstand aufbringt und Wasser oder das überwiegend wasserhaltige Lösemittelgemisch entfernt, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Biozid um 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers enthaltend - jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aller im Polymer vorhandenen Monomereinheiten-
- 15
- 20
- (a) 30 bis 100 mol % Styrolsulfonsäure,
- 25
- (b) 0 bis 40 mol % eines N-Vinyllactams und/oder N-Vinylamins, sowie
- (c) 0 bis 30 mol % weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomerer
- 30
- handelt und die Summe aus (a), (b) und (c) 100 mol % ergibt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobielle Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein Bindemittel umfasst.
- 35
10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobielle Zusammensetzung zusätzlich einen Vernetzer oder ein Vernetzersystem umfasst.
- 40
11. Gegenstand mit antimikrobieller Beschichtung erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N41/04 C02F1/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 072020 A (ALBERTE RANDALL S ;PHYCOGEN INC (US); SMITH ROBERT D (US)) 19 September 2002 (2002-09-19) page 1, line 5-9 page 2, line 1-20 page 17, line 14-18 page 20, line 22 -page 23, line 29 examples 8,11,12 claims 6-9,14	11
X	WO 92 05695 A (UNIV FLORIDA) 16 April 1992 (1992-04-16) page 1, line 9-13 example 7	11

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2003

Date of mailing of the international search report

19/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marie, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11017

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 019 (C-073), 16 February 1980 (1980-02-16) & JP 54 157822 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 13 December 1979 (1979-12-13) abstract & JP 54 157822 A 13 December 1979 (1979-12-13) page 102; examples 1-4</p> <p style="text-align: center;">---</p>	11
X	<p>EP 0 130 789 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 9 January 1985 (1985-01-09) cited in the application page 1, line 3-10 page 4, line 20,21 examples 2,4-6 claims 1,2,9-11</p> <p style="text-align: center;">---</p>	11
A	<p>GB 2 072 508 A (MARUZEN OIL CO LTD) 7 October 1981 (1981-10-07) page 1, line 27-50 table 1 No.4,5,13,14,27,31 examples 1,3,5</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-11
A	<p>WO 02 49557 A (RUSH PRESBYTERIAN ST LUKE ;ZANEVELD LOURENS JAN DIRK (US); ANDERSON) 27 June 2002 (2002-06-27) the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-11
A	<p>US 6 239 182 B1 (CHANY II CALVIN J ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29) cited in the application the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11017

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02072020	A	19-09-2002	WO 02072020 A2	19-09-2002
WO 9205695	A	16-04-1992	US 5100689 A	31-03-1992
			CA 2052831 A1	06-04-1992
			EP 0551309 A1	21-07-1993
			EP 0782864 A1	09-07-1997
			JP 2566548 B2	25-12-1996
			JP 6502781 T	31-03-1994
			WO 9205695 A1	16-04-1992
			US 6387379 B1	14-05-2002
			US 5290548 A	01-03-1994
JP 54157822	A	13-12-1979	NONE	
EP 0130789	A	09-01-1985	JP 1022314 B	26-04-1989
			JP 1593601 C	14-12-1990
			JP 60202167 A	12-10-1985
			JP 60008348 A	17-01-1985
			JP 60011542 A	21-01-1985
			JP 60018559 A	30-01-1985
			JP 1751976 C	08-04-1993
			JP 4041192 B	07-07-1992
			JP 60038481 A	28-02-1985
			JP 1751977 C	08-04-1993
			JP 4041193 B	07-07-1992
			JP 60038482 A	28-02-1985
			JP 60094132 A	27-05-1985
			AU 565936 B2	01-10-1987
			AU 2996784 A	03-01-1985
			CA 1250072 A1	14-02-1989
			DE 3466398 D1	29-10-1987
			EP 0130789 A1	09-01-1985
			US 4623689 A	18-11-1986
			KR 9208346 B1	26-09-1992
GB 2072508	A	07-10-1981	JP 1606768 C	13-06-1991
			JP 2029644 B	02-07-1990
			JP 56120601 A	22-09-1981
			DE 3107578 A1	24-12-1981
			FR 2476441 A1	28-08-1981
WO 0249557	A	27-06-2002	US 2002114776 A1	22-08-2002
			AU 2744202 A	01-07-2002
			CA 2432839 A1	27-06-2002
			EP 1357871 A1	05-11-2003
			WO 0249557 A1	27-06-2002
US 6239182	B1	29-05-2001	US 6028115 A	22-02-2000
			US 5925621 A	20-07-1999
			US 5932619 A	03-08-1999

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11017

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N41/04 C02F1/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 072020 A (ALBERTE RANDALL S ;PHYCOGEN INC (US); SMITH ROBERT D (US)) 19. September 2002 (2002-09-19) Seite 1, Zeile 5-9 Seite 2, Zeile 1-20 Seite 17, Zeile 14-18 Seite 20, Zeile 22 -Seite 23, Zeile 29 Beispiele 8,11,12 Ansprüche 6-9,14	11
X	WO 92 05695 A (UNIV FLORIDA) 16. April 1992 (1992-04-16) Seite 1, Zeile 9-13 Beispiel 7	11
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marie, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 019 (C-073), 16. Februar 1980 (1980-02-16) & JP 54 157822 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 13. Dezember 1979 (1979-12-13) Zusammenfassung & JP 54 157822 A 13. Dezember 1979 (1979-12-13) Seite 102; Beispiele 1-4 ---	11
X	EP 0 130 789 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 9. Januar 1985 (1985-01-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 3-10 Seite 4, Zeile 20,21 Beispiele 2,4-6 Ansprüche 1,2,9-11 ---	11
A	GB 2 072 508 A (MARUZEN OIL CO LTD) 7. Oktober 1981 (1981-10-07) Seite 1, Zeile 27-50 Tabelle 1 No.4,5,13,14,27,31 Beispiele 1,3,5 ---	1-11
A	WO 02 49557 A (RUSH PRESBYTERIAN ST LUKE ;ZANEVELD LOURENS JAN DIRK (US); ANDERSON) 27. Juni 2002 (2002-06-27) das ganze Dokument ---	1-11
A	US 6 239 182 B1 (CHANY II CALVIN J ET AL) 29. Mai 2001 (2001-05-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Patenzzichen

PCT/EP 05/11017

Im Rechenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02072020	A	19-09-2002	WO 02072020 A2	19-09-2002
WO 9205695	A	16-04-1992	US 5100689 A	31-03-1992
			CA 2052831 A1	06-04-1992
			EP 0551309 A1	21-07-1993
			EP 0782864 A1	09-07-1997
			JP 2566548 B2	25-12-1996
			JP 6502781 T	31-03-1994
			WO 9205695 A1	16-04-1992
			US 6387379 B1	14-05-2002
			US 5290548 A	01-03-1994
JP 54157822	A	13-12-1979	KEINE	
EP 0130789	A	09-01-1985	JP 1022314 B	26-04-1989
			JP 1593601 C	14-12-1990
			JP 60202167 A	12-10-1985
			JP 60008348 A	17-01-1985
			JP 60011542 A	21-01-1985
			JP 60018559 A	30-01-1985
			JP 1751976 C	08-04-1993
			JP 4041192 B	07-07-1992
			JP 60038481 A	28-02-1985
			JP 1751977 C	08-04-1993
			JP 4041193 B	07-07-1992
			JP 60038482 A	28-02-1985
			JP 60094132 A	27-05-1985
			AU 565936 B2	01-10-1987
			AU 2996784 A	03-01-1985
			CA 1250072 A1	14-02-1989
			DE 3466398 D1	29-10-1987
			EP 0130789 A1	09-01-1985
			US 4623689 A	18-11-1986
			KR 9208346 B1	26-09-1992
GB 2072508	A	07-10-1981	JP 1606768 C	13-06-1991
			JP 2029644 B	02-07-1990
			JP 56120601 A	22-09-1981
			DE 3107578 A1	24-12-1981
			FR 2476441 A1	28-08-1981
WO 0249557	A	27-06-2002	US 2002114776 A1	22-08-2002
			AU 2744202 A	01-07-2002
			CA 2432839 A1	27-06-2002
			EP 1357871 A1	05-11-2003
			WO 0249557 A1	27-06-2002
US 6239182	B1	29-05-2001	US 6028115 A	22-02-2000
			US 5925621 A	20-07-1999
			US 5932619 A	03-08-1999